Diazoamido- und Diazohydrazo-Verbindungen aus Diazotetrazol,

Beiträge zur Kenntnis der Stickstoffketten.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 12. Dezember 1911

von

Heinrich Hock

aus Grofsostheim.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1912.

Diazoamido- und Diazohydrazo-Verbindungen aus Diazotetrazol,

Beiträge zur Kenntnis der Stickstoffketten.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 12. Dezember 1911

ACAD.
LUDD.BAT.
BIBL.

von

Heinrich Hock
aus Grofsostheim.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1912.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545821_0033

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München begonnen und im anorganischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu Berlin beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

A. Theoretischer Teil:
Einleitung 9
B. Experimenteller Teil:
I. Darstellung von Amidoguanidinnitrat 15
II. Bemerkungen zur Ausführung der Analysen 16
III. Diazoamido- und Diazohydrazo-Verbindungen aus Diazotetrazol . 17
1. Diazoamidotetrazolsäure 17
a) Primäres Natriumsalz 18
b) Sekundäres Natriumsalz 20
c) Freie Säure 21
d) Baryum-Salz 21
e) Ammoniak-Kupfersalz 22
f) Silbersalz 23
g) Verschiedene Salze 24
2. Diazotetrazolamidoguanidin 26
a) Darstellung und allgemeine Eigenschaften 26
b) Salzbildung des Diazotetrazolamidoguanidins 27
c) Spaltungsversuche 28
3. Diazotetrazolsemicarbazid 31
a) Darstellung 31
b) Spaltung und Eigenschaften 31
4. Diazotetrazolbenzalamidoguanidin 33
5. Diazotetrazolphenylhydrazid 35
6. Bisdiazotetrazolhydrazin 36
IV. Ergänzende Versuche 39
1. Einwirkung von salpetriger Säure auf Semicarbazid . . . 39
2. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Azide 40

A. Theoretischer Teil.

Einleitung.

Der erste Körper aus der Reihe der Diazohydrazide wurde von Emil Fischer[1]) entdeckt und nach seiner Entstehung aus Benzoldiazoniumchlorid und Äthylhydrazin als Diazobenzol-äthylazid bezeichnet. Allerdings war es nicht möglich, die ölige und ziemlich zersetzliche Substanz in genügender Reinheit für die Analyse darzustellen; doch konnte Fischer durch mehrere Reaktionen den Nachweis führen, dafs eine Verbindung von Diazobenzol mit dem Äthylhydrazin vorlag. So lieferte z. B. die Spaltung mit verdünnten Säuren in der Wärme Stickstoff, Phenol und Äthylhydrazin und die Behandlung mit Brom führte zum Diazobenzolperbromid. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wurden Phenylhydrazin und Äthylhydrazin erhalten. Deshalb gab Fischer seinem Diazobenzoläthylazid die Formel $C_6H_5 . N:N . H_2N_2 . C_2H_5$. Doch scheint trotz dieser bestimmten Angaben die Arbeit von Fischer in Vergessenheit geraten zu sein.[2])

Bald nach der Entdeckung des freien Hydrazins untersuchten E. Noelting und O. Michel[3]) das Verhalten dieses Diamids gegen Diazosalze. Sie fanden, dafs beispielsweise die Einwirkung von Diazobenzolsulfat auf Hydrazin nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_5 . N{=}N . SO_4H + N_2H_4 = C_6H_5 . N_3 + (NH_4)HSO_4.$$

---

1) Annalen d. Chemie **199**, 306 (1879).
2) cf. hiezu Ber. d. chem. Ges. **43**, 3500 (1910).
3) Ber. **26**, 88 (1893).

Dann zeigte Curtius (cf. weiter unten), dafs hier auch ein teilweiser Umsatz im folgenden Sinne stattfindet:

$$C_6H_5 . N:N . SO_4H + N_2H_4 = HN_3 + C_6H_5 . NH_2 . H_2SO_4,$$

wie nach den Untersuchungen von Griefs[4]) über die Einwirkung von Diazosalzen auf Phenylhydrazin und andere substituierte Hydrazine zu erwarten war.

Curtius nahm an, dafs in diesen Fällen zunächst als leicht zerfallendes Zwischenprodukt die Verbindung von Diazobenzol mit dem betreffenden Hydrazin entsteht; es gelang ihm nämlich, durch Einwirkung wässeriger Lösungen von Diazobenzolsulfat und Hippurylhydrazin einen Körper von der Formel $C_6H_5 . N:N . NH . NH . CO . CH_2 . NH . COC_6H_5$ darzustellen, den er mit dem Namen Hippurylphenylbuzylen[5]) belegte. Die Spaltung mit Lauge verläuft in der Hauptsache nach dem Schema:

$$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . CO . NH . NH . N:N . C_6H_5$$

Hippurylphenylbuzylen

$$= \underset{\text{Hippuramid}}{C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . CO . NH_2} + \underset{\text{Diazobenzolimid}}{N_3 . C_6H_5}$$

zum geringeren Teile nach:

$$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . CO . NH . NH . N:N . C_6H_5$$

Hippurylphenylbuzylen

$$= \underset{\text{Hippursäureazid}}{C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . CO . N_3} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 . NH_2}$$

Curtius nahm für seinen Körper eine gerade Kette von vier Stickstoffatomen an. Wohl[6]) zeigte später, dafs die meisten Diazohydrazide eine verzweigte Stickstoffkette enthalten, indem die Diazo-

4) Ber. 9, 1659 und 20, 1528.
5) Ber. 26, 1266 (1893).
6) Ber. 33, 2741 (1900).

gruppe in die Imidgruppe der Monoalkyl- bzw. arylhydrazine eingreift nach dem Schema:

$$C_6H_5.N:N.OH + R.NH.NH_2 = C_6H_5.N:N.N\begin{matrix}R\\NH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Wohl fand, dafs auch in anderen Fällen die Kondensationsprodukte von Diazoverbindungen mit Hydrazinen darzustellen sind und sagt darüber[7]): „Solche Kondensationsprodukte von Diazoverbindungen mit Hydrazinen darzustellen, war früher bei den aromatischen Hydrazinen vielfach versucht worden, aber ohne Erfolg, dieselben galten, wie auch Curtius annahm, als nicht existenzfähig. Dabei wurde wohl die Beziehung der erwarteten Verbindungen zu den Diazoamidokörpern hervorgehoben, aber nicht versucht, die bekannte Darstellungsweise der Diazoamidoverbindungen, nämlich das Arbeiten in essigsaurer statt in mineralsaurer Lösung, auch auf den vorliegenden Fall anzuwenden. Noelting und Michel sind zwar auf diese Weise vorgegangen, aber gerade beim freien Hydrazin, das überhaupt kein fafsbares Kondensationsprodukt liefert".

Die Untersuchungen von Dimroth und Montmollin ergaben, dafs Diazosalze nicht immer die Imidgruppe substituieren, sondern dafs auch symmetrische Diazohydrazide direkt aus Diazosalzen und Alkylhydrazinen entstehen.[8]) „Wohl fand, dafs bei primären aromatischen und aliphatischen Hydrazinen das α-Stickstoff von der Azogruppe besetzt wird. Das Diazobenzolphenylhydrazid besitzt beispielsweise die Konstitution $C_6H_5.N:N.N.(NH_2)C_6H_5$. Wohl scheint geneigt zu sein, das Resultat zu verallgemeinern. Das ist jedoch nicht statthaft. Die Formel der Acyldiazohydrazide von Curtius besteht zu Recht. Demnach hängt die Stelle, an welcher die Azogruppe in ein monosubstituiertes Hydrazin eintritt, von der Natur dieses Substituenten ab."

Nach den Resultaten der vorhin erwähnten Untersuchungen sind die Diazohydrazide sehr unbeständige Körper, die meist nur bei tiefen Temperaturen kurze Zeit existieren können, da sie überaus leicht in Azide und Amide, oder in Phenole, Stickstoff und Hydrazine zerfallen.

---

7) Ber. **38**, 2741 f. (1900).
8) Ber. **43**, 2904 (1910).

Kürzlich fand nun K. A. Hofmann in Gemeinschaft mit Rudolf Roth[9]) ein ganz unerwartet beständiges Diazohydrazid, das durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Amidoguanidinnitrat ohne Säurezusatz bei gewöhnlicher Temperatur in fast quantitativer Ausbeute entsteht. Die ausführliche Untersuchung zeigte, dafs zwei Moleküle Nitrit mit zwei Molekülen Amidoguanidinnitrat das Guanylnitrosoamidoguanyltetrazen liefern von der Formel:

$$(HN):(H_2N).\overset{1}{C}.NH.NH.N:N.\overset{2}{C}(:NH).N_3H_2O.$$

Im Gegensatz zu allen bisher bekannten Tetrazenen ist dieser Körper feucht oder trocken jahrelang vollkommen beständig, doch zeigt er bei erhöhter Temperatur oder unter der Einwirkung geeigneter Reagentien das normale Verhalten dieser Stickstoffklasse. Er verpufft beim Erhitzen oder explodiert durch Stofs ähnlich wie Knallquecksilber. Zumal die Salze $(HN:)(H_2N.)\overset{1}{C}.NH.NH.N:N.\overset{2}{C}(:NH)N_3HX$ explodieren sehr heftig, sind aber bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt haltbar.

Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird unter Stickstoffabspaltung Amidotetrazolsäure gebildet. Kalte Natronlauge oder Kalilauge bewirken im Sinne der zuerst von Curtius an anderen Diazohydraziden nachgewiesenen Spaltung (cf. oben) den Zerfall in Ammoniak, Cyanamid und Tetrazylazoimid im Sinne der Formel:

Über die Natur der sub 2 befindlichen Gruppe kam Hofmann zu dem Schlufs, dafs hier ein Nitroso- eventuell auch ein Diazohydrazin vorliegen müsse, weil nachgewiesen wurde, dafs weder eine Azoimidgruppe noch ein Tetrazolring fertig gebildet enthalten sind. Demgemäfs lieferte auch die Einwirkung von Diazotetrazolsalz auf Amidoguanidinnitrat nicht das vorhin beschriebene Tetrazen, sondern eine bis auf die Komponente von $1H_2O$ damit isomere Sub-

9) Ber. **43**, 682 und 1087 sowie Liebigs Ann. **380**, 131 (1911).

stanz von ausgeprägt saurem Charakter. Nach meiner Untersuchung kommt ihr gleichfalls die Struktur eines Tetrazens zu: $(NH)(H_2N)C.NH.NH.N:N.CN_4H$ = Guanyl-tetrazyl-tetrazen. Da dieses Tetrazen ebenfalls eine sehr grofse Beständigkeit besitzt, erschien es aussichtsvoll, vom Diazotetrazol ausgehend, noch andere Glieder der Diazoamido- bzw. Diazohydrazidklasse darzustellen.

In der Tat gelang es mir, die folgenden, meist sehr beständigen Verbindungen zu isolieren und näher zu untersuchen:

1. Diazoamidotetrazol $HN_4C.N:N.NH.CN_4H + 1H_2O$,
2. Diazotetrazolsemicarbazid
$$HN_4C.N:N.NH.NH.CONH_2 + 1H_2O,$$
3. Diazotetrazolbenzalaminoguanidin
$$HN_4C.N:N.N(NC_7H_6)C(NH_2)(NH),$$
4. Diazotetrazolphenylhydrazid $HN_4C.N:N.N(NH_2)C_6H_5$,
5. Bisdiazotetrazolhydrazid $HN_4C.N_2.NH.NH.N_2.CN_4H$.

Unter diesen Tetrazenen bietet ganz besonderes Interesse das unter 5. genannte Diazotetrazolhydrazid, weil es das erste bisher dargestellte Kuppelungsprodukt vom Hydrazin selbst ist.

Zwar hat Curtius die Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazin schon im Jahre 1893 untersucht, aber er konnte das Kuppelungsprodukt selbst nicht fassen, sondern erhielt statt dessen nur die Spaltungsprodukte, Diazobenzolimid und Ammoniak einerseits, Stickstoffwasserstoffsäure und Anilin andererseits, aus denen er auf die vorübergehende Existenz von Diazobenzolhydrazin schlofs.

Das unter 1. genannte Diazoamidotetrazol entsteht äufserst leicht aus Animoguanidin und Nitrit in essigsaurer Lösung. Aufser durch Beständigkeit zeichnet es sich aus durch die Fähigkeit, als starke Säure sehr gut kristallisierende Salze zu bilden.

Gegen alle Voraussicht stabil ist das unter 2. aufgeführte Diazotetrazolsemicarbazid, selbst durch starkes Erhitzen erfolgt keine Explosion und nur nach langem Kochen mit Wasser tritt ohne Stickstoffverlust Spaltung in Harnstoff und Tetrazylazoimid ein. Natronlauge löst zunächst einfach salzbildend auf, und beim Ansäuern fällt das unveränderte Tetrazen wieder aus.

Die Stabilität dieser Tetrazene mufs umsomehr wundernehmen, als das Diazotetrazol[10]) selbst in ziemlich verdünnter wässeriger Lösung alsbald spontan explodiert. Die im Vergleich mit den Abkömmlingen der Phenyldiazoniumsalze enorme Beständigkeit der

---

10) J. Thiele, Liebigs Ann. 270, 55 ff.

Diazotetrazolhydrazide ist wohl auf die ungewöhnliche Häufung der Stickstoffatome zurückzuführen, welche dazu verhilft, dafs die noch unverbrauchten Affinitäten der Stickstoffatome die für sich allein hinfälligen Teile stützen.

Der Zerfall der Stickstoffketten erfolgt bei den geraden Tetrazenen in alkalischer Lösung nach dem von Curtius gegebenen Schema $R.N_2.NH.NH.R$, in saurer Lösung überwiegend in der von Wohl gekennzeichneten Richtung,

$$\begin{array}{l} R.N_2.|NH.NH.R \\ \quad OH|H \end{array}$$

Letztere gilt auch für die in alkalischer Lösung beständigen verzweigten Tetrazene $R.N_2.N(NH_2)R$ bei sauerer Spaltung.

B. Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Amidoguanidinnitrat.

Da für die vorliegende Untersuchung gröfsere Mengen von diesem teueren Ausgangsmaterial benötigt wurden, versuchte ich die Darstellung aus Kalkstickstoff und dem durch die elegante Synthese von Raschig leicht zugänglichen Hydrazin auszuführen.

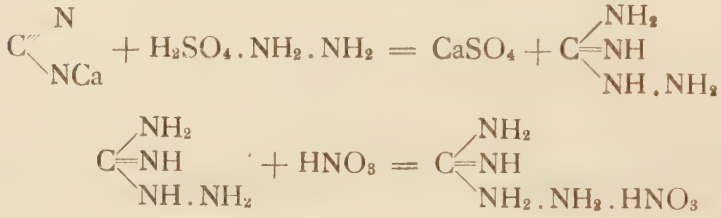
Man gibt 200 gr 50proz. Kalkstickstoff in eine Literflasche mit Stopfen, dazu etwa 400 ccm Wasser und stellt in Eis. Allmählich fügt man unter häufigem Schütteln und ständigem Kühlen 130 gr festes Hydrazinsulfat hinzu, wobei Gasentwicklung stattfindet, läfst dann noch einige Zeit bei Zimmertemperatur verweilen, erwärmt langsam auf dem Wasserbade auf etwa 70° und filtriert heifs auf der Nutsche ab; den Rückstand extrahiert man noch zweimal mit heifsem Wasser im Becherglas und filtriert zum ersten Filtrat. Zu den vereinigten Auszügen gibt man zuerst konzentrierte, dann verdünnte Salpetersäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion (ungefähr ein Äquivalent), wobei geringe Schwefelabscheidung erfolgt, von der man zweckmäfsig abfiltriert. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade und darauffolgenden Erkalten scheidet sich Amidoguanidinnitrat in Kristallen aus, die man abfiltriert und auf Ton trocknet. Ausbeute bei mehreren Versuchen durchschnittlich 60 gr, das ist ungefähr 50 % der Theorie.

Will man ein ganz reines Produkt, dann kristallisiert man aus absolutem Alkohol um und erhält Amidoguanidinnitrat, das den von Thiele angegebenen Schmelzpunkt 144° zeigt. Zur Über-

führung in Amidotetrazol kann das Rohprodukt ohne vorherige Reinigung verwendet werden.

Nachträglich wurde ich auf eine Darstellungsweise des Amidoguanidinnitrats von G. de Montmollin[11]) aus Natriumcyanamid und Hydrazinsulfat aufmerksam. Die Trennung des hiebei gebildeten Natriumsulfats vom Amidoguanidinnitrat mittels Alkohol, sowie die vorhergehende Vakuumdestillation scheint mir jedoch weniger einfach zu sein.

Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:



Zum geringen Teil wirkt das Hydrazin auf das gebildete Calciumsulfat reduzierend.

II. Bemerkungen zur Ausführung der Analysen.

Was die Analysen meiner Körper anlangt, so waren insbesondere die Stickstoff- und Kohlenstoffbestimmungen oftmals mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft sowie sehr zeitraubend; die explosiven Eigenschaften erlaubten ferner nur geringe Substanzmengen zu verwenden, weshalb man sich hie und da mit annähernd genauen analytischen Daten begnügen mufste.

Es sei darüber kurz folgendes mitgeteilt: Es ist unbedingt erforderlich, die Substanzen mit sehr viel fein pulvrigem Kupferoxyd zu mischen. Das Mischen mufs, besonders bei den durch Stofs explodierenden Substanzen, äufserst vorsichtig geschehen und zuweilen — beispielsweise bei dem Kupfersalz der Diazoamidotetrazolsäure — auf Glanzpapier mit einem Hornspatel vorgenommen werden. In allen Fällen ist auf sehr feine Pulvrisierung der Körper durch vorsichtiges Zerdrücken mit dem Hornspatel zu achten, um eine mög-

11) Diss. Zürich 1910, p. 96 ff.

lichst grofse Verdünnung im Kupferoxyd zu erzielen. Wird die Verbrennung nicht äufserst langsam vorgenommen, dann tritt unfehlbare Zertrümmerung der Röhre ein. Deshalb setzt man zweckmäfsig auf dem Teil der Verbrennungsröhre, der die Substanz enthält, einige bis zu den Flammen reichende Asbestreiter auf, wodurch die Verbrennung stets auf einen kleinen Abschnitt der Röhre beschränkt wird. Die vorgelegten Kupferspiralen müssen gut reduziert sein und das vorgelegte Kupferoxyd gut glühen; denn alle Substanzen entwickeln beim Erhitzen Cyan, das sonst unvollständig verbrannt wird.

III. Diazoamido- und Diazohydrazo-Verbindungen.

1. Diazoamido-tetrazolsäure

ist ein Triazen und kann in Parallele mit Diazoamidobenzol gesetzt werden.

Läfst man Natriumnitrit in Gegenwart von freier Essigsäure auf Amidoguanidinnitrat unter Kühlung einwirken, so erhält man ein Natriumsalz von der Formel $C_2N_{11}H_2.Na + 2H_2O$.

Die nähere Untersuchung hat gezeigt, dafs diesem Natriumsalz eine sehr beständige dreibasische Säure entspricht, die als Diazoamidotetrazolsäure erkannt wurde, $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$. Diese Säure ist so stark, dafs sie die gebräuchlichen Indicatoren rötet und mit Lauge in Gegenwart von Phenolphtalein glatt zum sekundären Salz titriert werden kann. Besonders gut kristallisieren das sekundäre, orangegelbe Natriumsalz $C_2N_{11}HNa_2 + H_2O$, das gelbe Bariumsalz $(C_2N_{11})_2Ba_3 + 8H_2O$ und das grüne Kupferammoniumsalz $(C_2N_{11})_2Cu_3 + 2NH_3$. Sowohl die Salze als auch die freie Säure sind bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang beständig; über 250° erhitzt, zerfallen sie mit sehr kräftiger Explosion.

Die Aufklärung der Konstitution gelang durch Spaltung mit Zinnchlorür-Salzsäure, wobei neben Amidotetrazol das Tetrazylhydrazin erhalten wurde, sowie durch den Aufbau aus Amidotetrazol mittels halbseitiger Diazotierung in Gegenwart von Natriumacetat.

Löst man 1,6 gr Amido-tetrazolsäure mit 2 gr Natriumacetat und 1 ccm Eisessig in 30 ccm Wasser und fügt in der Kälte die Lösung von 0,6 gr Natriumnitrit in 10 ccm Wasser hinzu, so erhält man bei fortwährender Eiskühlung schon nach einer Stunde eine gelbe Lösung und eine blafsgelbliche Fällung, die sich als identisch mit obigem primären Natriumsalz erwies.

Die Aufspaltung unter Reduktion verläuft nach der Gleichung:

$$HN_4C.N:N.NH.CN_4H + 4H = HN_4C.NH.NH_2 + H_2N.CN_4H.$$

Man löst 2 gr des primären Natriumsalzes in 20 ccm 20prozentiger Salzsäure in der Kälte, gibt 5 gr Zinnchlorür hinzu und läfst schliefslich 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verweilen. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt Benzaldehyd ein kristallines Pulver, das, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, mit dem Benzal-tetrazylhydrazin von Thiele[12]) übereinstimmte: gefunden vierseitige rechtwinklige Prismen bis würfelähnliche Tafeln, doppelbrechend, parallel der Längsrichtung auslöschend, Schmp. 235° unter Gasentwicklung.

Der Bildungsvorgang vom Diazoamidotetrazol führt aus dem Amidoguanidin zunächst zu dem sogenannten[13]) Diazoguanidin von Thiele $(NH:)(H_2N.)C.N_3$, dem Carbamidimidazid, das dann in Amidotetrazol übergeht. Auf dieses wirkt die salpetrige Säure halbseitig diazotierend und liefert schliefslich das schwerlösliche primäre Natriumsalz der Diazoamidotetrazolsäure.

Für die Auffassung, dafs die den Salzen entsprechende, auch im freien Zustand beständige Säure das bisher unbekannte Diazoamidotetrazol $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$ sei, spricht auch die oben angedeutete stark sauere, dreibasische Natur dieser Säure sowie die Beständigkeit gegen salpetrige Säure. Löst man z. B. in Lauge, setzt Nitrit zu und säuert dann unter Kühlung an, so fällt alsbald die unveränderte Säure wieder aus. Ebenso läfst sich die Säure aus einer mit salpetrigen Dämpfen gesättigten Spritlösung unverändert beim Abdunsten zurückgewinnen.

a) Primäres Natriumsalz

$$C_2N_{11}H_2.Na + 2H_2O.$$

Zur Darstellung löst man 10 gr Amidoguanidinnitrat, 5 gr Natriumacetat, 7 ccm Eisessig in 50 ccm Wasser, kühlt mit Eis und setzt dann 7 gr Natriumnitrit in 30 ccm Wasser hinzu. Läfst man diese gelbe Lösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verweilen, so scheidet sich das Natriumsalz in gelben Klümpchen

12) Liebigs Ann. 273, 115.
13) Liebigs Ann. 270, 46 und 314, 339.

aus, die aus haarfeinen, zentrisch gruppierten, blafsgelben Nadeln bestehen.

Besonders rein und fast farblos in atlasglänzenden, radial vereinten Nadeln erhält man das Salz aus dem Filtrat der zuerst entstandenen, durch eine gelbe Beimengung gefärbten Fällung. Ausbeute 4,5 gr. Aus 80 prozentigem Sprit unter Zusatz von einigen Tropfen Lauge kann man das Salz umkristallisieren. Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Verbrennung geschah mit 4 Teilen Kupferoxyd, gemischt mit 1 Teil Bleichromat.

0,0800 gr Substanz nach Dumas mit Kupferoxyd-Bleichromat:
46,8 ccm N, 18°, 716 mm.

0,1136 gr Substanz mit 4 proz. H_2SO_4 30 Minuten lang gekocht:
24,8 ccm N, 18°, 716 mm,
Rückstand 0,0334 gr Na_2SO_4.

0,1198 gr Substanz ebenso: 25,2 ccm N, 16°, 711 mm,
Rückstand 0,0345 gr Na_2SO_4.

Für $C_2N_{11}H_2Na + 2H_2O$:

Ber.	Gef.
N 64,43%	N 64,65%
Na 9,62%	Na 9,52%, 9,33%
N_4 23,43%	N_4 23,73%, 23,27%.

Das beim Kochen mit angesäuertem Wasser entweichende Gas riecht nach Cyan und ist im übrigen reiner Stickstoff. Zurück bleibt Amidotetrazol, das als Amidotetrazolsilber gewogen wurde: gefunden 1,1 Mol Amidotetrazolsilber auf 1 Mol des Natriumsalzes.

Bei dieser Zersetzung bildet sich also zunächst Amidotetrazol und Diazotetrazol:

$$HN_4C.N:N.NH.CN_4H = HCN_4.NH_2 + CN_6,$$

letzteres zerfällt dann in der von Thiele und Marais[14]) beobachteten Weise gröfstenteils in Stickstoff und Cyan.

14) Liebigs Ann. 278, 146.

Mit Permanganat in verdünnt schwefelsaurer Lösung erhält man nach schliefslichem Kochen mehr als 7 Atome Stickstoff pro 1 Mol:

gefunden 50,75 % N,

berechnet $N_7 = 49{,}24\,\%$ für die freie Säure $C_2N_{11}H_3 + H_2O$.

Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit β-Naphtol und Lauge auf 40° tritt langsam eine goldgelbe Färbung auf, β-Naphtylamin in salzsaurer Spritlösung wird allmählich rotgelb, α-Naphtylamin gelbrot gefärbt.

Dieses primäre Natriumsalz reagiert gegen Lackmus stark sauer und wird von verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe leicht gelöst. Beim Kristallisieren im Vakuum über Schwefelsäure entsteht das

b) sekundäre Natriumsalz

$$C_2N_{11}HNa_2 + 1H_2O$$

in orangeroten, zentrisch gruppierten Spiefsen, die im Vakuum über Phosphorpentoxyd unter Wasserverlust blafsgelb werden.

Analysenresultate:

0,1030 gr Substanz: 0,0384 gr CO_2, 0,0154 gr H_2O (mit Kupferoxyd-Bleichromat verbrannt).

0,0915 gr Substanz: 54,2 ccm N, 21°, 704 mm (Dumas).

0,0803 gr Substanz mit 4 proz. H_2SO_4 gekocht: 17,7 ccm N, 20°, 708 mm, Rückstand: 0,0462 gr Na_2SO_4.

0,2167 gr Substanz ebenso: 45,6 ccm N, 18°, 709 mm.

Für $C_2N_{11}HNa_2 + H_2O$:

	Ber.	Gef.
C	9,88 %	10,16 %
H	1,32 %	1,66 %
N	63,41 %	63,71 %
N_4	23,05 %	23,92 %, 23,03 %
Na	18,93 %	18,66 %.

In Wasser mit gelber Farbe löslich, zeigt dieses Salz noch schwach saure Reaktion. Die molekulare Leitfähigkeit für eine Lösung von 0,8 gr Substanz auf 100 ccm Wasser wurde bei 17,1° zu $\Lambda = 105{,}1$ gefunden, während eine Chlorkaliumlösung von gleicher Molzahl pro Liter $\Lambda = 118{,}3$ zeigt. Das Salz ist also in wässeriger Lösung weitgehend in Ionen gespalten.

c) Die freie Säure

$C_2N_{11}H_3 + 1H_2O$

erhält man aus den Natriumsalzen durch Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure bei niederer Temperatur in doppelbrechenden, atlasglänzenden, fast farblosen, dünnen Lamellen, die so viel Wasser ansaugen, daſs die Flüssigkeit zu einem Magma gesteht.

Nach scharfem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd entspricht die Zusammensetzung obiger Formel. Bei der zeitraubenden Analyse muſste ich mich auf eine Stickstoffbestimmung beschränken.

Für $C_2N_{11}H_3 + H_2O$:

	Ber.	Gef.
N	77,39%	77,61%.

Läſst man zu der Säure in Gegenwart von Phenolphtalein als Indicator $^1{}_{10}$-n. Kalilauge flieſsen, so tritt Rotfärbung ein, wenn eben mehr als 2 Moleküle Kalilauge auf 1 Molekül Säure vorhanden sind.

Will man zu der freien Säure direkt gelangen, dann löst man 10 gr Amidoguanidinnitrat mit 50 ccm Wasser und 8 ccm Eisessig, kühlt ab und versetzt mit 8,5 gr Kaliumnitrit in 30 ccm Wasser. Die im Verlaufe von etwa 12 Stunden ausgeschiedenen blaſsrötlichgelben, feinen, verfilzten Kriställchen sind alkalifrei und entsprechen bis auf eine färbende, spurenweise Beimengung dem vorhergehenden Präparat.

d) Bariumsalz

$(C_2N_{11})_2Ba_3 + 8\,H_2O.$

Man erhält es aus der alkalischen Lösung des Natriumsalzes durch Zusatz von Chlorbarium als gelbes Pulver, das, aus viel heiſsem Wasser umkristallisiert, schwefelgelbe Tafeln von rhombischem Umriſs bildet, die unter Abgabe von Kristallwasser schnell verwittern.

Analyse:

0,1005 gr Substanz: 0,0783 gr $BaSO_4$,
0,0927 gr Substanz: 0,0725 gr $BaSO_4$,
0,0880 gr Substanz: 28,0 ccm N, 19°, 700 mm red. (nach Dumas),
0,0968 gr Substanz: 12,5 ccm N, 17°, 700 mm red., mit 4 proz. HCl gekocht,
0,1015 gr Substanz: 32,4 ccm N, 19°, 698 mm red. (nach Dumas).

Für $(C_2N_{11})_2Ba_3 + 8H_2O$:

	Ber.	Gef.
Ba	45,17 %	45,86 %, 46,03 %
N	33,76 %	34,26 %, 33,98 %
N_8	12,28 %	14,00 %.

Diese Analyse zeigt, dafs Diazoamidotetrazol als dreibasische Säure fungieren kann, und dafs dieses Bariumsalz verschieden ist von dem Bariumsalz $C_2N_{10}OBa + 4H_2O$, das Thiele und Marais[15]) mittelbar aus Diazotetrazolnatrium erhalten haben. Beim trockenen Erhitzen explodiert das Salz nicht auffallend stark. Der beim Kochen mit verdünnter Säure entweichende Stickstoff entspricht der zerfallenen Diazogruppe und der teilweisen Aufspaltung des diazotierten Tetrazolringes in Stickstoff und Cyan.

e) Ammoniak-Kupfersalz

$(C_2N_{11})_2Cu_3$, $2NH_3$.

Aus der alkalischen Lösung der Natriumsalze fällt überschüssiges Kupferacetat einen dunkelolivgrünen Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit schwach essigsaurem Wasser dunkelgrün amorph ist. Behandelt man ihn mit Ammoniakwasser, so geht er sehr bald über in dunkelgrüne Platten von rhombischem Umrifs, pleochroitisch von grün nach hellbraun, parallel den Diagonalen auslöschend. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd findet keine Gewichtsabnahme statt. Die Analyse gestaltete sich sehr schwierig und ergab folgende Resultate:

0,1462 gr Substanz: 0,0419 gr CO_2,
0,0627 gr Substanz: 33,2 ccm N, 18°, 707 mm red. (nach Dumas),
0,0819 gr Substanz: mit Schwefelsäure zersetzt 0,0338 gr CuO,
0,1584 gr Substanz: mit sehr verdünnter H_2SO_4 20 Minuten gekocht, 26,2 ccm N, 17°, 708 mm.

Für $(C_2N_{11})_2Cu_3$, $2NH_3$:

	Ber.	Gef.
C	8,26 %	7,82 %
N	57,85 %	57,78 %
N_8	19,28 %	18,14 %
Cu	32,85 %	32,97 %.

15) Liebigs Ann. 273, 154.

Dieses Salz ist beim Aufbewahren im trocknen Zustand wie auch unter Wasser monate- und jahrelang vollkommen beständig, explodiert aber durch stärkere Reibung, durch Schlag oder Erhitzen mit furchtbarer Heftigkeit. Infolgedessen wurde das Verbrennungsrohr verschiedene Male zertrümmert, bis dann schliefslich die Analyse doch gelang.

Mengt man 1 Teil des Kupfersalzes mit 1 Teil Kaliumchlorat und etwas Gummilösung, so erhält man fest zusammenhängende Stücke, die lufttrocken ebenso haltbar sind wie die Knallquecksilbermischungen, diese jedoch an Explosionskraft bedeutend übertreffen; z. B. liefern 0,2 gr unserer Substanz auf 1 mm starkem Aluminiumblech eine Ausbauchung von 0,25 ccm, während dieselbe Menge Knallquecksilber keinen meſsbaren Eindruck hinterläfst.

Sättigt man die ammoniakalische Lösung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und dampft danach zur Trockne, so entsteht zwar neben Schwefelkupfer viel Amidotetrazol, aber ein beträchtlicher Teil der Säure entgeht der Zersetzung, wie die Explosivität des nachfolgenden Silberniederschlages zeigt.

f) Das Silbersalz

$$C_2N_{11}HAg_2+H_2O$$

wird rein erhalten, wenn man die gelbe alkalische Lösung der Diazoamidotetrazolsäure mit verdünnter Salpetersäure eben ansäuert, wobei die Farbe nach blafsgelb umschlägt, und dann Silbernitratlösung im Überschufs zugibt.

Den abfiltrierten Niederschlag wäscht man zunächst mit Wasser, dann mit 5 proz. Ammoniakwasser und schliefslich mit 3 proz. Salpetersäure. Das vakuumtrockene Pulver explodiert beim Erhitzen oder durch starke Reibung äufserst heftig.

Analysenresultate:

0,2006 gr Substanz: 0,0452 gr CO_2, 0,0204 gr H_2O,

0,0471 gr Substanz: 0,0326 gr AgCl,

0,1748 gr Substanz mit 1,5 proz. HCl 30 Minuten lang gekocht: 21,9 ccm N, 17°, 702 mm red.,

0,0990 gr Substanz ebenso: 13,1 ccm N, 17°, 702 mm red.

Für $C_2N_{11}HAg_2+H_2O$:

	Ber.	Gef.
C	5,81%	6,14%
H	0,72%	1,13%
Ag	52,22%	52,08%
N_4	13,56%	13,62, 14,16%.

Dieses aus Diazoamidotetrazol entstehende Silbersalz liefert also beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ebenfalls nahezu 4 Atome Stickstoff. Hiebei tritt Geruch nach Blausäure auf, aber es entsteht keine Spur von Stickstoffwasserstoffsäure.

Wäscht man das Silbersalz nur mit Ammoniakwasser, also nicht mit verdünnter Salpetersäure, so hinterbleibt das tertiäre Silbersalz mit 61,5% Ag gefunden, gegen 62,31% Ag berechnet.

g) Verschiedene Salze.

Von der Diazoamidotetrazolsäure wurden ferner dargestellt, ohne jedoch näher untersucht zu werden, das in schönen, dunkelroten Spiefsen kristallisierende Kobaltsalz, das Nickelsalz, Bleisalz und Zinksalz.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung des primären Natriumsalzes mit einer Lösung von Kobaltoxydulnitrat in Ammoniak, so scheiden sich beim längeren Stehen an der Luft grofse, rote spiefsförmige Kristalle des Kobaltsalzes ab.

Die Darstellung des Bleisalzes, das durch Schlag, besonders wenn mit fein gepulvertem Kaliumchlorat gemischt, sehr heftig explodiert, erfolgt in der Weise, dafs man das Natriumsalz in Natronlauge löst, dann mit Essigsäure ganz schwach ansäuert und mit überschüssiger Bleiacetatlösung versetzt; dunkelgelber, pulvriger Niederschlag.

Ebenfalls von gelber Farbe ist das Zinksalz, es fällt nach längerem Stehen aus, wenn man die ammoniakalische Natriumsalzlösung mit einer ammoniakalischen Zinksulfatlösung vermischt.

Verwendet man Nickelsulfatlösung in Ammoniak, dann erhält man ein von Farbe braungelbes Nickelsalz.

Weitere Salze der Diazoamidotetrazolsäure bekam ich bei folgenden Versuchen:

Da die Einwirkung von Diazotetrazol auf Hydrazine so gute Erfolge zeitigte (man vergleiche die weiter unten beschriebenen

Diazohydrazide), versuchte ich, ob auch hydrazinfreie Amine, wie Guanidin und Guanylharnstoff (Dicyandiamidin) in essigsaurer Lösung mit Diazotetrazol entsprechende Diazoamide liefern. Statt dessen resultierten aber lediglich Salze der Diazoamidotetrazolsäure mit diesen Basen. Daraus folgt, dafs bei den nachher zu beschreibenden Diazohydraziden aus Amidoguanidin und aus Semicarbazid nicht die Imino- bzw. Aminogruppen, sondern nur die Hydrazingruppe selbst mit dem Diazosalz reagiert.

Das Dicyandiamidinsalz der Diazoamidotetrazolsäure fällt aus einer gekühlten Lösung von Dicyandiamidinsulfat und Natriumacetat auf Zusatz einer 2proz. Diazotetrazollösung in gelblichen, mikroskopisch feinen, zentrisch gruppierten Nadeln aus, aber nur in mäfsiger Ausbeute.

Analysenresultate:

0,1080 gr Substanz: 0,0743 gr CO_2, 0,0357 gr H_2O,

0,1063 gr Substanz: 66,8 ccm N, 23°, 730 mm red. (nach Dumas).

Für $C_2N_{11}H_3 . 2(C_2N_4H_6O)$:

	Ber.	Gef.
C	18,70%	18,76%
H	3,81%	3,67%
N	69,09%	69,61%

Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei Stickstoff entweicht, konnte das Dicyandiamidin als Nickelsalz nachgewiesen werden.

Aus der gelben Lösung in kalter 10proz. Natronlauge erhielt ich durch Fällen mit Alkohol das tertiäre Natriumsalz der Diazoamidotetrazolsäure in doppelbrechenden gelben Nadeln, die nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd der Analyse unterworfen wurden.

0,0672 gr Substanz: nach Dumas 34,5 ccm N, 24°, 754 mm (mit Kupferoxyd-Bleichromat).

0,0695 gr Substanz: 0,0553 gr Na_2SO_4.

Für $C_2N_{11}Na_3 + 1H_2O$:

	Ber.	Gef.
N	58,13%	58,40%
Na	26,04%	25,82%.

Dieses Salz ist in Wasser mit gelber Farbe und alkalischer Reaktion sehr leicht löslich, durch Salpetersäure wird farblose freie Säure gefällt. Aus der alkalischen Lösung ist das schon beschriebene, schön kristallisierte Bariumsalz erhältlich, $(C_2N_{11})_2Ba_3 + 8H_2O$, dessen Zusammensetzung durch die Elementaranalyse bestätigt wurde.

Das Guanidinsalz der Diazoamidotetrazolsäure entsteht in schlechter Ausbeute auf dieselbe Weise wie das Dicyandiamidinsalz und wurde durch Elementaranalyse sowie durch die Darstellung des Bariumsalzes bestätigt.

Es mag wohl auf den ersten Blick befremden, dafs Diazotetrazol mit Dicyandiamidin und ebenso mit Guanidin Salze des Diazoamidotetrazols $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$ bildet. Doch ist anzunehmen, dafs entweder die Diazotierung des Amidotetrazols in der zur Vermeidung von Explosionen nötigen Verdünnung nicht vollständig ist, oder dafs in der essigsauren Mischung rückgängige Spaltung in Amidotetrazol und salpetrige Säure einsetzt. In diesem Falle sind aber die bereits oben erwähnten Bedingungen der Entstehung von Diazoamidotetrazol gegeben, nämlich Diazotetrazol mit Amidotetrazol in essigsauerer Lösung.

2. Diazotetrazolamidoguanidin

$$HN_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH) + 1H_2O.$$

a) Darstellung und allgemeine Eigenschaften.

Dieses Diazohydrazid ist bereits von K. A. Hofmann[16]) aus den Komponenten in essigsaurer Lösung dargestellt und im Hinblick auf die Verschiedenheit von dem aus Amidoguanidinnitrat und Natriumnitrit erhaltenen Tetrazen $C_2N_{10}H_8O$ betrachtet worden.

Meine nähere Untersuchung zeigte, dafs im Gegensatz zu den Ergebnissen Anderer, Diazohydrazide mit gerader Tetrazenkette bei aller Reaktionsfähigkeit doch höchst beständig sein können.

Zur Darstellung läfst man eine 2 proz., wässerige, nach Thieles Vorschrift bereitete Diazotetrazollösung auf ein äquivalentes Gemisch von Amidoguanidinnitrat und Natriumacetat, gleichfalls in Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt, einwirken. Es entsteht sofort

16) Ber. **43**, 1091 (1910).

eine schwach gelbliche Fällung, die aus blafsgelben, meist zentrisch vereinten, doppelbrechenden Nädelchen besteht, vorausgesetzt, dafs man die Diazotetrazollösung langsam genug hat zufliefsen lassen. Man filtriert ab, wäscht zuerst mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet zur Analyse kurze Zeit im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Trotz feuchter Luft und wochenlang anhaltenden Temperaturen von 25° veränderte sich der Körper nicht. Zersetzung gegen 142°. Beim trocknen Erhitzen auf dem Spatel erfolgt Verpuffung, wobei Cyangeruch auftritt.

Analyse:

0,0613 gr Substanz nach Dumas: 43,6 ccm N, 24°, 695 mm red.,
0,0623 gr Substanz nach Dumas: 44,3 ccm N, 22°, 695 mm.

Für $C_2N_{10}H_6+1H_2O$:

Ber.	Gef.
N 74,48%	74,75, 75,24%.

Nach langem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd steigt der Stickstoffgehalt unter teilweisem Wasseraustritt auf 77,23% N.

b) Salzbildung des Diazotetrazolamidoguanidins.

Gegen Lackmus reagiert dieses in Wasser merklich lösliche Tetrazen deutlich sauer, wird aber auch von verdünnten Säuren, z. B. 3proz. Salpeter- oder Salzsäure leicht gelöst, ohne jedoch charakteristische Salze zu bilden.

Sehr schön kristallisiert aber ein Perjodid $C_2N_{10}H_7J_2$: oberflächlich glänzend schwarze, von braun nach schwarz pleochroitische Kristalle mit würfelähnlichem Habitus.

Man erhält dieses Perjodid auch bei Luftausschlufs im Kohlensäurestrom aus dem Diazohydrazid und konzentrierter Jodwasserstoffsäure, wobei unter Zerstörung eines geringen Teiles der Substanz 7,7 % N entweichen und das hiebei gelieferte Jod die Hauptmenge des Jodids in das schwer lösliche Perjodid verwandelt. Die Kristalle wurden auf Ton abgepreſst und kurze Zeit im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Analysenresultate:

0,2187 gr Substanz nach Dumas: 61,3 ccm N, 21°, 765 mm.
0,1035 gr Substanz nach Dumas: 29,0 ccm N, 24°, 769 mm.
0,1305 gr Substanz nach Reduktion mit schwefliger Säure:
0,1445 gr AgJ.

Für $C_2N_{10}H_7J_2$:

Ber.	Gef.
N 32,93%	32,76, 32,55%
J 59,75%	59,85%.

Es sei zur Warnung bemerkt, dafs zwar das Ausgangsmaterial nur wie Schiefspulver verpufft und ebenso auch das Perjodid, dafs aber dasselbe in Berührung mit Silbernitrat und Salpetersäure (bei der Cariusbestimmung) äufserst gefährlich explodiert. Noch vor dem vollständigen Zuschmelzen wurde das Einschmelzrohr zu ganz kleinen Splittern zertrümmert. Zur Jodbestimmung wurde dann folgender Weg eingeschlagen: Das Perjodid wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefliger Säure zerlegt, dann mit Silbernitratlösung gefällt; man gießt auf einen gewogenen Gootsch-Tiegel ab, bringt aber möglichst wenig von der Fällung auf das Filter, behandelt den Rückstand mehrmals mit 5 proz. Salpetersäure, filtriert wieder in gleicher Weise ab, wäscht hierauf mehrmals mit 3 proz. Ammoniakwasser, bringt schliefslich auf den Gootsch-Tiegel, trocknet bei 110° und wägt.

Durch Wasser oder Natriumacetatlösung wird das Perjodid sofort unter Rückbildung des anfänglichen Hydrazides hydrolisiert.

c) Spaltung des Diazotetrazolamidoguanidins.

Wie Hofmann[17]) bereits gezeigt hat, liefert die Spaltung mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur Tetrazylazoimid, Ammoniak und Cyanamid, verläuft also im Sinne der Curtiusschen Hauptreaktion für Diazohydrazide

$$HN_4C.N:N.NH.NH.C(NH_2)(NH).$$

Bei saurer Spaltung hingegen, beim Kochen mit 4 proz. Schwefelsäure oder Salpetersäure, entweichen neben Cyan 15,19 bis 15,51 % N, was mehr als zwei Atomen Stickstoff pro Molekül entspricht. Der Kochrückstand enthält Amidoguanidin bzw. dessen Spaltungsprodukte und Amidotetrazolsäure. Um diese quantitativ zu bestimmen,

17) Ber. 43, 1091 (1910).

wurde mit überschüssigem Silbernitrat gefällt. Wie ein Kontrollversuch mit reiner Amidotetrazolsäure ergab, ist diese Fällung nicht das in der Literatur verzeichnete einfache Silbersalz, sondern dessen Doppelsalz mit Silbernitrat.

Analyse.

Für $H_2NCN_4Ag \cdot AgNO_3$:

	Ber.	Gef.
Ag	59,66%	59,43%
N	23,20%	22,97%.

Unter Berücksichtigung dieser Zusammensetzung wurde festgestellt, dafs bei der Säurespaltung ein Mol des Hydrazides nahezu ein Mol Amidotetrazolsäure liefert.

Analyse:

0,2588 gr Substanz: 0,4938 gr $H_2N \cdot CN_4Ag \cdot AgNO_3$.

Für $1H_2N \cdot CN_4H$ pro Molekül:

Ber.	Gef.
45,21% $H_2N \cdot CN_4H$.	44,80% $H_2N \cdot CN_4H$.

Die Stickstoffentwicklung erfolgt nach der normalen Reaktion von Wohl:

$$1.\quad HN_4C \cdot N : N \cdot \overset{OH}{\underset{H}{|}}NH \cdot NH \cdot C(NH_2)(NH),$$

bei der neben Amidoguanidin primär Diazotetrazolsalz entsteht, das, wie Thiele[18]) und Marais fanden, beim Kochen mit Wasser fast ganz in Cyan und Stickstoff zerfällt, also 5 N liefert. Diese primäre Abspaltung von Diazotetrazol läfst sich nachweisen durch Erwärmen mit β-Naphtylamin in saurer Lösung, wobei ein rotgelber Azofarbstoff entsteht.

Die Bildung von Amidotetrazolsäure erfolgt nach der von Curtius angegebenen zweiten Richtung:

$$2.\quad Ac \cdot NH \cdot NH \cdot N : N \cdot Ar \longrightarrow ArNH_2 + AcN_3,$$

18) Liebigs Ann. 273, 147.

also im vorliegenden Falle $\longrightarrow HN_4C.NH_2$ (Amidotetrazol) und $(NH)(H_2N)C.N_3$ (Carbamidimidazid), das nach Thiele und nach Hantzsch[19]) beim Kochen der wässerigen Lösung fast quantitativ in 1 Mol Amidotetrazol übergeht.

Wenn beim Kochen mit stark verdünnten Säuren die beiden Reaktionen in annähernd gleichem Tempo verlaufen, dann gibt die Addition der beiden für 2 Mol Diazotetrazolamidoguanidin nahezu 5 Atome Stickstoff und 2 Mol Amidotetrazolsäure, was mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

Wie besondere Versuche ergaben, gewinnt mit steigender Säurekonzentration 2. die Oberhand, während beim Kochen mit Wasser 1. überwiegt, und aufserdem in geringer Menge das Produkt der Alkalispaltung, nämlich Tetrazylazoimid auftritt.

Das schon früher von K. A. Hofmann[20]) aus Amidoguanidinnitrat und Natriumnitrit in neutraler Lösung erhaltene Guanylnitrosoaminoguanyltetrazen $H_3ON_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH)$, das ich bereits einleitend erwähnte, erfährt durch Lauge sowie durch Kochen mit Wasser oder Säuren dieselben Spaltungen wie das Diazotetrazolamidoguanidin, liefert also mit Natronlauge Tetrazylazoimid, Ammoniak und Cyanamid, mit heifser verdünnter Säure hingegen pro 1 Mol etwas mehr als 2 N und fast genau 1 Mol Amidotetrazolsäure neben Cyan, Hydrazin und Harnstoff.

Diese Übereinstimmung in den Spaltungsprodukten ist ein weiterer Beweis dafür, dafs das Diazotetrazolamidoguanidin ebenfalls eine Tetrazenkette enthält.

Es sei auch noch sein Verhalten gegen Fehlingsche Lösung erwähnt, wobei Stickstoff entwickelt wird, während ein braunes Kupfersalz (vermutlich Diazotetrazolkupfer) hinterbleibt.

Benzaldehyd gibt keine Verbindung, was gegen die sonst noch mögliche Formel

$$HN_4.C.N:N.N(NH_2).C(NH_2)(NH)$$

spricht, zumal die Benzalverbindung[21]) dieser α-Formel aus Benzalamidoguanidin leicht entsteht.

---

19) Liebigs Ann. **314**, 339 (1901).

20) Ber. **43**, 682 und Lieb. Ann. **380**, 134 (1911).

21) cf. weiter unten.

3. Diazotetrazolsemicarbazid

$HN_4C.N_2.NH.NH.CONH_2 + 1H_2O.$

a) Darstellung.

Die Darstellung dieses Tetrazens erfolgt analog dem vorigen Präparate, indem man bei Eiskälte auf 1 Mol Semicarbazidchlorhydrat und 1 Mol Natriumacetat eine äquivalente 2 proz. Diazotetrazollösung zufliefsen läfst. Es fällt sofort ein weifser Niederschlag heraus, der durch Lösen in kalter Lauge und Fällen mit Salpetersäure gereinigt werden kann: farblose, doppelbrechende Kriställchen. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther trocknet man wie gewöhnlich.

Analysenresultate:

0,1176 gr Substanz nach Dumas: 67,2 ccm N, 23^0, 771 mm.
0,0933 gr Substanz nach Dumas: 54,2 ccm N, 24^0, 758 mm.
0,1520 gr Substanz: 0,0731 gr CO_2 und 0,0531 gr H_2O.

Für $C_2N_9H_5O + 1H_2O$:

	Ber.	Gef.
C	12,7%	13,1%
H	3,70%	3,8%
N	66,66%	66,59, 66,84%.

Dieses Tetrazen ist ebenfalls unbegrenzt haltbar, schmilzt bei 122^0 zu einer farblosen Flüssigkeit und verpufft erst bei erheblich höherer Temperatur unter Auftreten von Cyangeruch.

b) Spaltungsversuche und Eigenschaften.

Trotz seiner geringen Wasserlöslichkeit zeigt Diazotetrazolsemicarbazid gegen Lackmus stark sauere Reaktion. Von verdünnter Lauge wird es zunächst unverändert aufgenommen. Erst nach längerem Verweilen der alkalischen Lösung tritt Spaltung ein in demselben Sinn, wie sie beim Kochen alsbald erfolgt, nämlich nach der Hauptreaktion von Curtius:

unter Bildung von Tetrazylazoimid, $HN_4C.N_3$ und Harnstoff.

Dieselbe Spaltung vollzieht sich auch bei längerem Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren, es erfolgt hiebei nicht die geringste Gasentwicklung und ebensowenig tritt Hydrazin auf. Das nach fünfstündigem Erhitzen im Wasserbad mit 10 proz. Salpetersäure entstandene Tetrazylazoimid wurde als Silbersalz $AgN_4C.N_3$ gewogen und gleich der theoretischen Menge gefunden.

Die nach Wohl zu erwartende Spaltung in Diazotetrazol tritt also in diesem Falle gar nicht ein. Dies läfst sich noch einfacher zeigen mittels β-Naphtylamin oder β-Naphtol in sauren Lösungen, die beide auch nach längerem Erwärmen ganz ungefärbt bleiben; es tritt also keine Kuppelung ein.

Dieses eindeutige Verhalten fällt im Hinblick auf das nächstverwandte Diazohydrazid aus Amidoguanidin $HN_4C.N:N.NH.NH.C(NH)(NH_2)$ ganz besonders auf; denn dieses zerfällt, wie vorhin beschrieben, in sauerer Lösung in ganz anderem Sinn. Doch bietet sich eine einfache Erklärung, wenn man berücksichtigt, dafs das aus Amidoguanidin erhältliche Tetrazen auch basische Eigenschaften betätigt, somit für Säurewirkung einen Ansatzpunkt bietet, während das Diazotetrazolsemicarbazid nur als Säure fungiert, und selbst von konzentrierter Salzsäure, Überchlorsäure, rauchender Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen wird.

Die von Wohl für α-Hydrazide

$$R.N:N.N(NH_2)R$$

fast ausschliefslich beobachtete Spaltung in Phenol, Stickstoff und Arylhydrazin tritt also im vorliegenden Falle überhaupt nicht ein, wodurch die unverzweigte Formel eines β-Hydrazides,

$$R.N:N.NH.NH.R,$$

Berechtigung erlangt.

Auch die Indifferenz des Körpers gegen Benzaldehyd steht hiemit im Einklang, ebenso sein durchaus sauerer Charakter und die Bildung aus Acetonsemicarbazid unter Verdrängung von Aceton.

Versucht man nämlich Acetonsemicarbazid in essigsaurer Lösung mit Diazotetrazol zu kuppeln, dann resultiert nicht die entsprechende Verbindung; die Körper reagieren nur in geringer Menge miteinander und man erhält, wie schon angedeutet, auch hier Diazotetrazolsemicarbazid, das durch die qualitativen Reaktionen und durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert wurde.

Analyse:

0,0885 gr Substanz: 51,0 ccm N, 23°, 771 mm (Dumas).

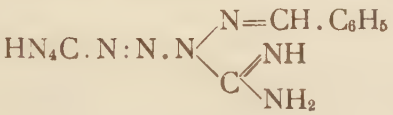
Für $HN_4C.N_2.NH.NH.CONH_2 + 1H_2O$:

Ber.	Gef.
N 66,66%	67,41%.

Infolge der Beständigkeit der alkalischen Lösungen des Diazotetrazolsemicarbazides lassen sich auch leicht Salze desselben gewinnen. So erhält man beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat im Überschufs und nachherigen Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure unter Eiskühlung ein schwach gelbliches Silbersalz, das explosive Eigenschaften zeigt, indessen nicht näher untersucht wurde.

Um nun zum direkten Vergleich die am α-Hydrazinstickstoff substituierten Diazohydrazide kennen zu lernen, stellte ich die beiden folgenden Diazotetrazolhydrazide dar.

4. Diazotetrazolbenzalamidoguanidin



wird dargestellt, indem man Benzalamidoguanidin in verdünnter Essigsäure löst, Wasser hinzugibt, auf 0° abkühlt und zu der eventuell filtrierten Lösung 1 Äquivalent der 2 proz. Diazotetrazollösung zufliefsen läfst. Man erhält sofort eine orange, voluminöse Fällung, und nach kurzer Zeit gesteht das Ganze zu einem Magma. Man filtriert auf der Nutsche ab, wäscht mit viel Wasser und trocknet zuerst auf Ton und dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Durch Einengen der alkoholischen Lösung im Vakuum erhält man den Körper in orangeroten zentrisch vereinten Nadeln.

Auch dieses Diazohydrazid zeichnet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch grofse Beständigkeit aus und zerfällt erst gegen 132°.

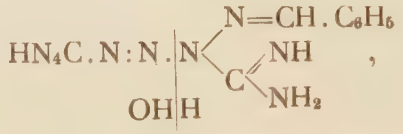
Analysenresultate:

0,0799 gr Substanz nach Dumas: 36,2 ccm N, 23°, 750 mm red.,
0,0923 gr Substanz mit 40 ccm 4 proz. Schwefelsäure gekocht: 15,0 ccm N, 24°, 766 mm.

Für $C_9N_{10}H_{10}+1H_2O$:

	Ber.	Gef.
N	50,72%	51,56%
N_4	20,30%	18,85%.

Aufser dem Stickstoff konnte bei der saueren Spaltung Cyan, Benzaldehyd und Hydrazin nachgewiesen werden, der Vorgang erfolgt also nach dem von Wohl für die α-Hydrazide angegebenen Schema:



worauf die linke Seite in Stickstoff und Oxytetrazol und dieses weiterhin in Stickstoff und Cyan zerfällt. Die Säurespaltung verläuft jedoch nicht ausschliefslich in dieser Weise, dann müfsten nämlich 25,4 % Stickstoff in Freiheit gesetzt werden. Da der Spaltungsversuch nur 18,85 % Stickstoff liefert, zerfallen etwa $^4/_5$ im angegebenen Sinne, der Rest liefert nebenher Amidotetrazol und Ammoniak.

Besonders wichtig ist das Verhalten des Diazotetrazolbenzalamidoguanidins gegen Natronlauge, worin es sich wesentlich von den beschriebenen β-Hydraziden aus Diazotetrazol mit Amidoguanidin bzw. Semicarbazid unterscheidet, und deshalb für diese letzteren die unsymmetrische α-Hydrazidformel unwahrscheinlich wird.

Natronlauge löst in der Kälte gelbrot auf, mit der Farbe wässeriger Ferricyankaliumlösung, beim Ansäuern wird das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Mit konzentrieter Natronlauge bildet der Körper ohne Spaltung ein Natronsalz in orangeroten, zentrisch vereinten Nadeln, dessen rotgelbe wässerige Lösung bei 90° längere Zeit unverändert bleibt und danach in der Kälte durch verdünnte Schwefelsäure unzersetzt gefällt wird. Kocht man diese saure Lösung, so erfolgt die oben angegebene Spaltung, ohne dafs in irgend einer Phase Tetrazylazoimid auftritt, während dieses aus Diazotetrazol-Amidoguanidin und Semicarbazid in alkalischer Lösung fast quantitativ hervorgeht.

Ich möchte noch darauf hinweisen, wie sich beim Diazotetrazolbenzalamidoguanidin, im Vergleich zum Diazotetrazolamidoguanidin, durch Beschwerung des Moleküls die Farbe von schwach Gelb zu Gelbrot vertieft hat.

5. Diazotetrazolphenylhydrazid

$$HN_4C.N:N.N\begin{cases}NH_2\\C_6H_5\end{cases}.$$

Es erschien von Interesse, auch dieses Hydrazid darzustellen, insbesondere um zu sehen, ob dasselbe mit dem bereits von Wohl[22]) beschriebenen Diazobenzolphenylhydrazid, dem die α-Formel zukommt, Analogie zeigt, was durch die nähere Untersuchung bestätigt wurde. Nur ist das Produkt aus Diazotetrazol bei mittleren Temperaturen sehr beständig.

Die Darstellung geschah nach der schon mehrmals angegebenen Methode in essigsaurer Lösung. Der in Masse ausfallende orange Niederschlag wird an der Pumpe abgesaugt, zuerst mit schwach essigsaurem und dann mit reinem Wasser gewaschen, auf Ton und schliefslich längere Zeit im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Unter dem Mikroskop erweist sich der Körper als aus orangen, doppelbrechenden Nadeln bestehend, die lebhafte Polarisationsfarben zeigen. Zur Analyse wurde aus einer Mischung von gleichen Teilen Methylalkohol und Äther umkristallisiert, worin schon in der Kälte leicht Lösung erfolgt. Zersetzungspunkt 139°.

Analysenresultate:

0,1058 gr Substanz nach Dumas 50,6 ccm N, 22°, 760 mm.
0,0913 gr Substanz: 0,1378 gr CO_2 und 0,0354 gr H_2O.
0,1037 gr Substanz mit 50 ccm 4 proz. H_2SO_4 gekocht:
31,5 ccm N, 24°, 763 mm.

Für $C_7N_8H_8$:

	Ber.	Gef.
C	41,2%	41,34%
H	3,9%	4,3%
N	54,9%	55,34%
N_5	34,31%	35,0%.

Auch hier beruht die Säurespaltung auf einer Hydrolyse nach dem Bilde:

$$HN_4C.N:N.\underset{OH}{\overset{}{|}}N\begin{cases}NH_2\\C_6H_5\end{cases}\underset{H}{\overset{}{|}},$$

22) Ber. 33, 2745 (1900).

worauf die linke Seite fünf Atome Stickstoff und ein Cyan liefert und die rechte Seite zu Phenylhydrazin wird.

Zum Nachweis der letzteren wurde eine nicht zu geringe Substanzprobe mit 4 proz. Schwefelsäure gekocht bis die Gasentwicklung zu Ende war, dann durch die Flüssigkeit ein Wasserdampfstrom geschickt und nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Beim Verdampfen hinterbleibt Phenylhydrazin, es wurde in Benzaldehyd-phenylhydrazon übergeführt und dieses aus Alkohol umkristallisiert: Nadeln, Schmelzp. 153°.

Von kalter verdünnter Natronlauge wird Diazotetrazolphenylhydrazid mit braunroter Farbe aufgenommen, erst beim Kochen wird das Natronsalz zersetzt und liefert dann Stickstoff, Phenylhydrazin und vielleicht Amidotetrazol. Auch hier entsteht, wie bei der vorigen Verbindung, kein Tetrazylazoimid.

Ein Silbersalz des Körpers läfst sich gewinnen, wenn man in Alkohol löst und mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt: rotbraun von Farbe, mäfsig explosiv.

Diese Beispiele von typischen Diazo-α-Hydraziden zeigen in Übereinstimmung mit W o h l, dafs die unsymmetrische Kette

$$R.N{:}N.N\begin{cases}NH_2\\R\end{cases}$$

in Stickstoff, Phenol und Hydrazin zerfällt.

6. Bisdiazotetrazolhydrazid

$$HN_4C.N{:}N.NH.NH.N{:}N.CN_4H.$$

Dieses Hydrazid bietet ganz besonderes Interesse, weil nach den Erfahrungen anderer Autoren Hydrazin selbst keine Diazohydrazide bilden sollte und weil in ihm eine beständige 6-Stickstoffkette ist.

Ich stellte den Körper auf folgende Weise dar: Die aus 2 gr Amidotetrazol stammende Lösung von Diazotetrazolhydrat wurde zu einer Lösung von 1,4 gr Hydrazinchlorhydrat und 3 gr Natriumacetat unter starker Kühlung zugefügt, wobei bald eine milchweifse Trübung auftritt, die nach etwa zehn Minuten zur vollendeten gelblichweifsen Fällung wird. Nach dem Waschen mit Eiswasser, Alkohol

und Äther bildet das Hydrazid doppelbrechende Flitterchen, die im Exsikkator bei 25° monatelang vollkommen beständig sind, aber durch Drücken mit einem Glasstabe oder Erhitzen auf 90° mit hellem Knall furchtbar explodieren; z. B. wird ein Kartenblatt, selbst in mehrfachen Lagen, siebartig durchlöchert, wenn die aufgestreuten Stäubchen mit einer Flamme berührt werden.

Die äufserst vorsichtig auszuführende Analyse ergab folgende Werte:

0,0506 gr Substanz nach Dumas mit sehr viel CuO verbrannt:
38,5 ccm N, 24°, 763 mm.
0,0510 gr Substanz mit 7 proz. H_2SO_4 gekocht:
12,1 ccm N, 21°, 781 mm.

Für $C_2N_{14}H_4$:

	Ber.	Gef.
N	87,5%	87,79%
N_5	31,25%	28,31%.

Auf das einfache Hydrazid $HN_4C.N_2.NH.NH_2$ würde der Gesamtstickstoff gleicherweise stimmen. Auch die bei einer so explosiven Substanz wenig zuverlässige Kohlenstoffbestimmung läfst zwischen den beiden Möglichkeiten nicht entscheiden. Wohl aber bieten die Produkte der saueren Spaltung hiefür genügende Anhaltspunkte. Es entweichen bei diesem Vorgang neben Cyan nahezu fünf Atome Stickstoff pro Molekül, während im Rückstand kein Hydrazin, sondern Ammoniak und Tetrazylazoimid nachweisbar sind.

Die Formel des einfachen Hydrazides würde die Bildung von Tetrazylazoimid, Ammoniak, Cyan und Stickstoff sehr gut erklären, nach den schon öfters erwähnten Hauptreaktionen, die Curtius und Wohl in vergleichbaren Fällen beobachteten, nämlich:

1. $HN_4C.N{:}N.NH.NH_2$ und 2. $HN_4C.N{:}N.\underset{OH}{\overset{|}{N}}H.NH_2$,

wo 1. also Tetrazylazoimid und Ammoniak, 2. die Zerfallsprodukte des Diazotetrazols (Stickstoff und Cyan) aber auch Hydrazin geben würde, das nicht aufgefunden werden konnte.

Ebenso wie das Ausbleiben der Hydrazinreaktion in den saueren Zersetzungsprodukten spricht gegen die einfache Formel die Tatsache, dafs bei der Spaltung mit Alkali kein Ammoniak austritt.

Mit kalter konzentrierter Natronlauge behandelt, liefert das Hydrazid zunächst intensiv gelbe, doppelbrechende Platten eines Natriumsalzes, das nach dem Verdünnen mit Wasser Stickstoff entwickelt und Tetrazylazoimid neben Amidotetrazol hinterläfst, ohne dafs Ammoniak auftritt. Nach der einfachen Formel und der in den analogen Fällen bestätigten Hauptreaktion von Curtius müfste Ammoniak auftreten nach dem Vorgang

$$HN_4C.N:N.NH.NH_2.$$

Die gemachten Beobachtungen stehen dagegen im besten Einklang mit der Annahme eines Bisdiazotetrazolhydrazides, $HN_4C.N:N.NH.NH.N:N.CN_4H$. Denn dieses liefert bei der saueren Spaltung

$$HN_4C.N:N.NH.NH.N:N.CN_4H \quad (+ H\,OH)$$

rechtsseitig die von Thiele beobachteten Spaltungsprodukte des Diazotetrazols, nämlich fünf Atome Stickstoff und ein Cyan; linksseitig entsteht das einfache Diazotetrazolhydrazid, das dann nach dem Schema von Curtius in Tetrazylazoimid $HN_4C.N_3$ und Ammoniak gespalten wird.

Was die alkalische Spaltung anlangt, so wird wiederum nach Curtius

$$HN_4.C.N:N.NH.NH.N:N.CN_4H$$

linksseitig Tetrazylazoimid und rechtsseitig zunächst Tetrazyltriazen $H_2N.N:N.CN_4H$ gebildet, das dann nach Analogie mit dem von Dimroth entdeckten Phenyltriazen äufserst leicht in Stickstoff und Amidotetrazol zerfallen mufs,

$$H_2N.N:N.CN_4H = N_2 + H_2N.CN_4H.$$

Für die obige Formel und somit gegen die Annahme eines einfachen Diazotetrazolhydrazides oder eines verzweigten Bisdiazotetrazolhydrazides

$$\begin{matrix} HN_4C.N:N \\ \qquad\qquad\quad \rangle N.NH_2 \\ HN_4C.N:N \end{matrix}$$

spricht aufser diesen Spaltungsreaktionen die Beständigkeit des Körpers gegen Benzaldehyd, sowie die lediglich saure Natur, die sich in der Rötung von Lackmus und der Salzbildung mit Natronlauge, ferner in der Unlöslichkeit in kalter 3proz. Salpetersäure oder Schwefelsäure äufsert; es ist also keine Amidogruppe mehr vorhanden. Mit Fehlingscher Lösung entsteht unter Gasentwicklung eine braungelbe Lösung, aus der beim Erwärmen rostbraune Flocken niederfallen, die ein Kuprisalz des Diazotetrazols sein dürften, da sie in verd. H_2SO_4 zunächst unlöslich sind, beim Kochen aber N entwickeln.

IV. Ergänzende Versuche.

1. Einwirkung von salpetriger Säure auf Semicarbazidchlorhydrat.

Die Einwirkung von salpetriger Säure bzw. Natriumnitrit auf Amidoguanidinnitrat läfst je nach den Versuchsbedingungen zu drei verschiedenen Produkten gelangen. Aus Amidoguanidinnitrat und Natriumnitrit ohne Säurezusatz erhält man das bereits mehrmals erwähnte Guanyl-nitrosoamidoguanyltetrazen von der Formel

$$(HN:)(H_2N.)C.NH.NH.N:N.C(:NH).N_3H_2O,$$

beim Arbeiten in essigsaurer Lösung entsteht die oben beschriebene Diazoamidotetrazolsäure $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$, und bei Anwendung von Mineralsäure das schon bekannte Carbamidimidazid $(H_2N.)(HN:)C.N_3$.

Semicarbazidchlorhydrat liefert bei Einwirkung von Natriumnitrit ohne Säurezugabe das bereits bekannte Carbaminsäureazid $(H_2N)OC.N_3$.

In essigsaurer Lösung, d. h. wenn man zu einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat Natriumacetat hinzufügt und dann mit der berechneten Menge Natriumnitrit unter Eiskühlung versetzt, tritt bald der Geruch nach Stickstoffwasserstoff auf, und allmählich kristallisiert das Hydrazodicarbonamid aus, das Thiele[23]) durch Oxydation (über das Azodicarbonamidin) von Amidoguanidin zuerst dargestellt hat.

Die farblosen, briefkuvertähnlichen Täfelchen lieferten 47,25% Stickstoff, während für $(NH_2)OC.NH.NH.CO(NH_2)$ 47,46% Stick-

23) Liebigs Ann. 270, 46 (1892).

stoff sich ergeben. Durch Oxydation mit Bichromat in verdünnter schwefelsaurer Lösung wurde das Azodicarbonamid in gelben Kristallen erhalten.

Analyse:

0,0854 gr Substanz: 37,6 ccm N, 16^0, 706 mm.

0,0983 gr Substanz: 0,0752 gr CO_2, 0,0358 gr H_2O.

Für $(NH_2)OC.N:N.CO(NH_2)$:

	Ber.	Gef.
N	48,19%	48,31%
C	20,69%	20,89%
H	3,44%	4,04%.

Die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure und Hydrazodicarbonamid aus Semicarbazidchlorhydrat und Natriumnitrit in Gegenwart von Natriumacetat läfst sich am einfachsten nach folgendem Schema deuten:

$$(NH_2)OC.NH.\underline{|NH_2 + ONOH + H_2N.|}NH.CO(NH_2),$$

wobei die Mitte unter Wasseraustritt N_3H liefert, und die beiden äufseren Reste zusammentreten.

Für die Bildung des Guanyl-nitrosoamidoguanyltetrazens aus Amidoguanidinnitrat und Natriumnitrit ist ein ganz ähnlicher Reaktionsverlauf anzunehmen:

$$(HN:)(H_2N.)C.NH.\underline{NH_2 + HO|}\underline{N|O + H_2|}N.(NH:)C.NH.\underline{NH_2 + HO|}NO$$

Läfst man endlich die Einwirkung von Natriumnitrit auf Semicarbazidchlorhydrat bei Gegenwart von Mineralsäure vor sich gehen, so entsteht gleichfalls, wie beim Operieren ohne Säurezusatz, Carbaminsäureazid $(NH_2)OC.N_3$.

2. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Azide.

Im Laufe der Untersuchungen wurde auch eine charakteristische Reaktion auf die Azoimidgruppe aufgefunden, die hier noch erwähnt

werden möge. Sie eignet sich sogar zur quantitativen Bestimmung der Azoimidgruppe in freier Stickstoffwasserstoffsäure oder in den Aziden der Harnstoffreihe. Läfst man nämlich auf dieselben konzentrierte wässerige Jodwasserstoffsäure einwirken, so tritt nach kurzem Erwärmen Zerfall in Stickstoff und Amid, bzw. Ammonsalz ein:

$$N_3R + 3HJ = N_2 + H_2NR \,.\, HJ + J_2.$$

1. Versuch:

5 ccm einer wässerigen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure, enthaltend 0,2131 gr N_3H, wurden mit 15 ccm konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom gemischt und nach fünf Minuten die Reaktion durch Aufkochen zu Ende gebracht. Unter Jodabspaltung entwichen 120,6 ccm N bei 23° und 751 mm Druck = 64,49% N, während die vorstehende Gleichung 65,12% N erwarten läfst.

Der Rückstand wurde mit schwefliger Säure entfärbt und mit Lauge das Ammoniak ausgetrieben:

Ber.	Gef.
39,53% NH_3	40,92% NH_3.

Bei dem Kontrollversuch liefs ich die Lösung vor dem Aufkochen 30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur verweilen und erhielt dadurch fast genau die berechneten Werte, nämlich

64,96% gasförmigen Stickstoff, im Rückstand
39,87% Ammoniak.

2. Versuch:

5 ccm einer konzentriert wässerigen Lösung von Carbamidimidazidnitrat, entsprechend 0,1945 gr $(H_2N)(HN) \,.\, CN_3 \,.\, NO_3H$, mit 15 ccm konz. Jodwasserstoffsäure wie oben behandelt, gaben

31,4 ccm N, 22°, 765 mm.

Für 2N pro Molekül:

Ber.	Gef.
18,95% N	18,81% N.

Auch bei Eis-Kochsalzkühlung tritt sofort lebhafte Gasentwicklung ein, und es scheiden sich alsbald glänzend schwarze, schräg abgeschnittene Prismen von Guanidinperjodid $CH_5N_3 \,.\, HJ_3$ ab.

3. Versuch:

Das Carbaminsäureazid $(H_2N)OC.N_3$ lieferte bei gleicher Behandlung ebenfalls nahezu zwei Atome Stickstoff pro ein Molekül.

Ber.	Gef.
32,56% N	30,84% N.

Verwendet man statt der reinen Jodwasserstoffsäure eine Lösung von 20 gr Jodkalium in 20 gr Wasser und 40 ccm rauchender Salzsäure unter sonst gleichen Bedingungen wie die oben mitgeteilten, so erhält man für den entwickelten Stickstoff ganz ähnliche Werte.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Hock, katholischer Konfession, wurde am 9. Februar 1887 zu Grofsostheim in Unterfranken als Sohn des Brauereibesitzers Heinrich Hock und dessen Ehefrau Katharina geboren, trat nach dem Besuch der dortigen Volksschule im Herbst 1898 in die Realschule zu Aschaffenburg ein, und erwarb im Sommer 1904 das Reifezeugnis zum einjährig-freiwilligen Dienst. Ostern 1905 unterzog ich mich einer Aufnahmeprüfung in die Unterprima der Oberrealschule zu Offenbach a. M. und erhielt nach zwei Jahren das Abgangszeugnis.

Das Sommersemester 1907 verbrachte ich an der Universität Würzburg, mich zunächst dem Studium der Mathematik und Physik widmend, im Winter 1907 kam ich nach München, besuchte die Vorlesungen von Sr. Exzellenz von Baeyer und entschied mich hier endgültig für Chemie; im Herbste 1909 legte ich das Verbandsexamen ab. Nach dreijährigem Studium an der Universität München siedelte ich mit meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann, der einem Ruf an die Berliner Technische Hochschule Folge leistete, dahin über und studierte hier im Wintersemester 1910/11 und Sommersemester 1911.